

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 03 OCT 2000

WIPO PCT

09/ 807687  
00108053

## Bescheinigung

EJU #5  
priority  
Hicks  
8/21/01

Die Philips Corporate Intellectual Property GmbH in Aachen/Deutschland hat eine  
Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Passives Bauelement mit Verbundwerkstoff"

am 20. August 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Der Sitz der Anmelderin wurde berichtet in:  
Hamburg/Deutschland.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüngli-  
chen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol  
H 01 G 4/12 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 14. Februar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Hofe

Aktenzeichen: 199 39 483.0



**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

ZUSAMMENFASSUNG

## Passives Bauelement mit Verbundwerkstoff

Die Erfindung beschreibt ein passives Bauelement, insbesondere ein Vielschichtbauelement, mit einem Dielektrikum und mindestens zwei Elektroden. Das Dielektrikum enthält

5 einen Verbundwerkstoff aus einem dielektrischen, keramischen Material und einem organischen Polymer. Zur Herstellung des passives Bauelementes wird das dielektrische, keramische Material mit einem geeigneten Monomer gemischt, die Masse wird in die gewünschte Form gebracht und das Monomer wird polymerisiert. Erhalten werden form-

10 stabile keramische Körper, die durch Anbringen von Elektroden zu Kondensatoren oder anderen passiven Bauelementen weiterverarbeitet werden. Ein Sintern der passiven Bauelemente ist nicht mehr nötig.

## BESCHREIBUNG

Passives Bauelement mit Verbundwerkstoff

Die Erfindung betrifft ein passives Bauelement, insbesondere ein Vielschichtbauelement, mit einem Dielektrikum und mindestens zwei Elektroden.

5

In der elektronischen Industrie werden viele Bauelemente in einer Vielschichtstruktur hergestellt. Dazu zählen beispielsweise Vielschichtkondensatoren, -aktuatoren und -varistoren. Mengenmäßig am meisten werden Vielschichtkondensatoren hergestellt.

10

Keramische Vielschichtkondensatoren werden üblicherweise hergestellt, indem man grüne keramische Substratfolien aus meist dielektrischen Komponenten abwechselnd mit Schichten aus einer Metallpaste für die inneren Elektroden übereinander stapelt und anschließend den Stapel aus Keramik- und Metallschichten sintert.

15

Die Qualität von Vielschichtkondensatoren wird sowohl durch die chemische Zusammensetzung des Materials für das Dielektrikum bzw. für die Elektroden als auch durch die Herstellungsbedingungen bestimmt. Bei den Herstellungsbedingungen spielen vorallem die Sinterbedingungen eine Rolle. Abhängig von der Sinteratmosphäre können bei der Sinterung verschiedene, gegenläufige Oxidations- und Reduktionsreaktionen ablaufen. So

20

werden beispielsweise beim Sintern in reduzierender Atmosphäre Bariumtitanat und seine Derivate halbleitend. Sie sind in diesem Zustand als Dielektrikum ungeeignet. Die Sinterung der Vielschichtkondensatoren unter oxidierenden Bedingungen kann nur erfolgen, wenn das Elektrodenmaterial aus Rhodium, Palladium oder Platin besteht. Rhodium und Platin sind jedoch sehr teuer, ihr Kostenanteil kann bis zu 50% betragen. Die Entwicklung

25

geht daher dahin, anstelle von Rhodium und Platin sehr viel billigere Metalle wie Ni, Cu, Ag oder deren Legierungen zu verwenden. Diese Metalle oxidieren jedoch bei einer Sinterung unter oxidierenden Bedingungen.

30

Besonders im Bereich der temperaturstabilen NP0-Materialien, die vielfältige Anwendung im Telekommunikationsbereich finden, ist Bedarf an keramischen Materialien, welche mit

billigeren Metallen wie Nickel, Kupfer oder Silber verwendet werden können. Besonders der Einsatz von Silberelektroden ist attraktiv, da bei den im Telekommunikationsbereich verwendeten Frequenzen von über 500 MHz der innere Widerstand aufgrund des sogenannten „Skin-Effektes“ einen immer größer werdenden Einfluß hat. Nur Elektroden aus

5 Kupfer, Silber, Gold und Aluminium weisen ausreichend niedrige Werte für den inneren Widerstand auf, die einen Einsatz bei hohen Frequenzen ermöglichen. Für diese Anwendungen sind besonders Kondensatoren mit niedrigen, aber präzisen Kapazitätswerten interessant.

10 Eine Erniedrigung der Sintertemperaturen auf unter 900 °C, was den Einsatz von Silberelektroden ermöglicht, ist problematisch, da die hochschmelzenden, dielektrischen Materialien mit hochreaktiven, niedrigschmelzenden Gläsern oder anderen Verbindungen gesintert werden müssen. Dies wiederum kann zu Reaktionen zwischen den unterschiedlichen Phasen führen, die dann die Temperaturspezifikation der verwendeten dielektri-

15 schen Materialien verändern.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Kondensator, insbesondere einen Vielschichtkondensator bereitzustellen, der preiswert herzustellen ist.

20 Die Aufgabe wird gelöst, durch ein passives Bauelement mit einem Dielektrikum und mindestens zwei Elektroden, dadurch gekennzeichnet, daß das Dielektrikum einen Verbundwerkstoff aus einem dielektrischen, keramischen Material und einem organischen Polymer enthält.

25 Üblicherweise werden passive keramische Bauelemente zur Verfestigung des Dielektrikums gesintert. Dabei kommt es zu einer Schrumpfung bzw. Dichtezunahme im Dielektrikum, die je nach Art des Werkstoffes, der Korngrößenverteilung des Ausgangspulvers und den Reaktionsbedingungen (Sintertemperatur, Sinterzeit, Sinteratmosphäre) unterschiedlich stark ausfällt. Beim erfindungsgemäßen Bauelement erfolgt die Verfestigung des Dielektri-

30 kums mit Hilfe eines Polymers. Dabei wird zunächst das dielektrische, keramische Material mit dem Monomer eines geeigneten Polymers gemischt und anschließend wird das Monomer polymerisiert. Dadurch wird ein Sintern überflüssig.

Es ist bevorzugt, daß das organische Polymer nicht löslich in Wasser ist.

Die Verwendung eines wasserunlöslichen Polymers verhindert Änderungen der Eigenschaften und der Form des passiven Bauelementes beziehungsweise des Dielektrikums, die durch Eintritt von Feuchtigkeit hervorgerufen werden können.

- 5 Es weiterhin bevorzugt, daß das Polymer ein Polyimid, Polyethylen, Polycarbonat oder Polyurethan enthält.

Diese Polymere benetzen das dielektrische, keramische Material und sind allesamt nicht wasserlöslich.

10

Es kann bevorzugt sein, daß das dielektrische, keramische Material einen geringen Temperaturkoeffizienten aufweist.

- 15 Passive Bauelementen, insbesondere Kondensatoren, deren Dielektrikum einen geringen Temperaturkoeffizienten aufweist, finden vielfältige Anwendung im Telekommunikationsbereich. Aufgrund der niedrigen Temperaturen bei der Herstellung des passiven Bauelementes wird die Temperaturspezifikation des Dielektrikums nicht verändert.

- 20 Es ist besonders vorteilhaft, daß die Elektroden aus Ag, Au, Cu, Al oder Legierungen der Metalle sind.

- 25 Da ein Sintern bei hohen Temperaturen nicht notwendig ist, können preiswerte Metalle, die unter den üblichen Sinterbedingungen oxidiert werden würden, als Elektrodenmaterial eingesetzt werden. Außerdem weisen diese Metalle einen geringen effektiven Serienwiderstand auf.

- Desweiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines passiven Bauelementes mit einem Dielektrikum und mindestens zwei Elektroden, bei dem
- das dielektrische, keramische Material und ein Monomer eines Polymers gemischt werden,
  - die erhaltene Mischung in die gewünschte Form gebracht wird,
  - das Monomer teilweise oder vollständig polymerisiert wird
  - und die Elektroden angebracht werden.
- 30

Es kann bevorzugt sein, daß nach Anbringen der Elektroden ein zweiter Polymerisationsschritt stattfindet.

Ein typischer Fertigungsprozeß für ein Vielschichtbauelement mit gedruckten metallischen

5 Schichten besteht aus folgenden Schritten:

1. Herstellung einer Suspension aus einem keramischen Pulver, Lösungsmittel, Dispergiermittel, Bindemittel, Verflüssiger etc.
2. Ausziehen der Suspension zu Schichten
3. Trocknen der Schichten zu grünen keramischen Folien
- 10 4. Bedrucken der grünen keramischen Folien mit einer strukturierten metallischen Schicht
5. Stapeln der Folien
6. Laminieren des Stapels
7. Trennen in die einzelnen grünen Produkte
- 15 8. Binderausbrand
9. Sintern
10. Aufbringen der Außenkontaktpaste und Einbrennen der Kopfkontakte

20 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahren werden die meisten Schritte, besonders das Sintern, dieses Fertigungsprozeß überflüssig. Dies vereinfacht und verkürzt nicht nur das Verfahren, es senkt auch die Kosten.

Es ist in allen Ausführungen bevorzugt, daß die Polymerisation thermisch initiiert wird.

25 Die Polymerisation der Monomer wird thermisch durch Temperaturen unter 400 °C initiiert. Durch diese niedrige Temperaturen während der Herstellung wird einerseits ein formstabiles Produkt erhalten und außerdem werden die Herstellungskosten sowie die CO<sub>2</sub>-Emission gesenkt.

30 Es ist außerdem bevorzugt, daß die Menge  $m$  an eingesetztem Monomer zwischen 3 Gew.-%  $\leq m \leq 20$  Gew.-% bezogen auf die Menge an eingesetztem dielektrischen, keramischen Material liegt.

Die Erfindung bezieht sich auch auf eine dielektrische, keramische Zusammensetzung, die einen Verbundwerkstoff aus einem dielektrischen, keramischen Material und einem organischen Polymer enthält.

- 5 Unter Verwendung einer dielektrischen, keramischen Zusammensetzung, die einen Verbundwerkstoff aus einem dielektrischen, keramischen Material und einem organischen Polymer enthält, und mit Hilfe des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens kann ein formstabiles passives Bauelement, wie zum Beispiel ein Stielstrahler, dargestellt werden, das nicht auf eine flache Geometrie beschränkt ist.

10

Weiterhin betrifft die Erfindung auch eine Filteranordnung mit einem passiven Bauelement, welches ein Dielektrikum und mindestens zwei Elektroden aufweist, bei dem das Dielektrikum einen Verbundwerkstoff aus einem dielektrischen, keramischen Material und einem organischen Polymer enthält.

15

Im folgenden wird die Erfindung näher erläutert und es werden drei Ausführungsbeispiele angegeben.

- Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen passiven Bauelementes wird ein dielektrisches, keramisches Material mit einem Monomer eines wasserunlöslichen organischen Polymers gemischt. Die Mischung erfolgt vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel wie zum Beispiel einem Kohlenwasserstoff, einem aromatischen Kohlenwasserstoff, THF, *N*-Methylpyrrolidon oder  $\gamma$ -Butyrolacton. Als dielektrisches, keramisches Material kann zum Beispiel ein ferroelektrisches Material wie Bariumtitanat, Blei-Zirkon-Titan-Oxid oder
- 20 beispielsweise ein NP0-Material wie ein substituierter Barium-Neodym-Titan-Perowskit mit Defektstruktur,  $(\text{Mg,Ca})\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  oder  $\text{BaO-Sm}_2\text{O}_3\text{-5TiO}_2$  eingesetzt werden. Als Monomere können beispielsweise die Monomere eines Polyimids, eines Polyethylens, eines Polycarbonats oder eines Polyurethans verwendet werden. Die Menge an eingesetztem Monomer beträgt zwischen 3 und 20 Gew.-%
- 25 bezogen auf die Menge an eingesetztem dielektrischen, keramischen Material. Nachdem das gemahlene dielektrische, keramische Material mit dem Monomer eines der Polymere in einem organischen Lösungsmittel vermischt wurde, wird das Lösungsmittel entfernt. Das
- 30

erhaltene Pulver wird granuliert, indem man es durch ein Sieb mit 300 µm Maschenweite preßt und anschließend in einer Granuliertrommel zu einem Rollgranulat verarbeitet. Das Granulat wird danach unter Einsatz von Preßdruck in die gewünschte Form verpreßt. Diese Formen werden dann Temperaturen bis 400 °C ausgesetzt, um thermisch die Polymerisation der Monomere zu initiieren. Die Polymerisation kann dabei nur zum Teil oder aber auch vollständig ablaufen. Anschließend werden Elektroden beispielsweise mittels Aufdampfverfahren, stromlosen Plattierens, Siebdruck, galvanischen Plattieren und Transferdruckverfahren befestigt. Die Elektroden können zum Beispiel Ag, Au, Cu, Al oder Legierungen dieser Metalle enthalten.

10

Zur Herstellung von Vielschichtbauelementen können mehrere solcher, nur teilweise polymerisierter, Formen übereinander gestapelt und einem zweiten, thermisch initiierten Polymerisationsschritt unterzogen werden.

- 15 Als passive Bauelemente können beispielsweise Kondensatoren hergestellt werden. Ein oder mehrere solcher Kondensatoren können in einer Filteranordnung verwendet werden.

Im folgenden werden Ausführungsformen der Erfindung erläutert, die beispielhafte Realisierungsmöglichkeiten darstellen.

20

#### Ausführungsbeispiel 1

Zur Herstellung eines Scheibenkondensators wurden 5 g des substituierten Barium-Neodym-Titan-Perowskit mit Defektstruktur (■ entspricht einer Kationenleerstelle)

- 25  $\{Ba_{0.242}Sr_{0.02}Ca_{0.03}Nd_{0.232}Gd_{0.23}■_{0.246}\}[Ti_{0.97}Nb_{0.03}]O_3$  mit 16.5 mg eines 1:1-Gemisches aus Pyromellithsäuredianhydrid und 4,4'-Diaminodiphenylether in *N*-Methylpyrrolidon gemischt. Anschließend wurde das Lösungsmittel verdampft. Das erhaltene Pulver wurde durch ein Sieb mit 300 µm Maschenweite gepreßt und anschließend in einer Granuliertrommel zu einem Rollgranulat verarbeitet. Das Granulat wurde danach bei einem Preßdruck von 400 MPa in eine Scheibe mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 500 µm verarbeitet. Die Scheibe wurde unter Stickstoffatmosphäre einer Temperatur von 380 °C ausgesetzt. Abschließend wurden an der Scheibe Elektroden aus Au mittels CVD (Chemical Vapour Deposition) aufgebracht.



### Ausführungsbeispiel 2

Ein Scheibenkondensator wurde in der gleichen Art und Weise wie in Ausführungsbeispiel 1 beschrieben hergestellt. Es wurden 26.5 mg des Gemisches aus Pyromellithsäuredian-  
5 hydrid und 4,4'-Diaminodiphenylether eingesetzt.

### Ausführungsbeispiel 3

Ein Scheibenkondensator wurde in der gleichen Art und Weise wie in Ausführungsbeispiel  
10 1 beschrieben hergestellt. Es wurden 50.1 mg des Gemisches aus Pyromellithsäuredian-  
hydrid und 4,4'-Diaminodiphenylether eingesetzt.

Alle erhaltenen Scheibenkondensatoren wiesen eine Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  größer 20, die  
beiden Scheibenkondensator mit 3.3 und 5.3 Gew.-% an eingesetztem Polyimid-Monomer  
15 zeigten sogar eine Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  größer 25. Außerdem zeigten alle Scheiben-  
kondensatoren eine NP0-Charakteristik. Der Isolationswiderstand lag in allen Fällen über  
 $3 \cdot 10^{11} \Omega m$ .

PATENTANSPRÜCHE

1. Passives Bauelement mit einem Dielektrikum und mindestens zwei Elektroden,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Dielektrikum einen Verbundwerkstoff aus einem dielektrischen, keramischen  
Material und einem organischen Polymer enthält.
- 5 2. Passives Bauelement nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das organische Polymer nicht löslich in Wasser ist.
- 10 3. Passives Bauelement nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das organische Polymer ein Polyimid, Polyethylen, Polycarbonat oder Polyurethan  
enthält.
- 15 4. Passives Bauelement nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das dielektrische, keramische Material einen geringen Temperaturkoeffizienten  
aufweist.
- 20 5. Passives Bauelement nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Elektroden aus Ag, Au, Cu, Al oder Legierungen der Metalle sind.

6. Verfahren zur Herstellung eines passiven Bauelement mit einem Dielektrikum und mindestens zwei Elektroden,

dadurch gekennzeichnet,

daß

- 5
- das dielektrische, keramische Material und ein Monomer eines Polymers gemischt werden,
  - die erhaltene Mischung in die gewünschte Form gebracht wird,
  - das Monomer teilweise oder vollständig polymerisiert wird
  - und die Elektroden angebracht werden.

10

7. Verfahren nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

daß nach Anbringen der Elektroden ein zweiter Polymerisationsschritt stattfindet.

15 8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Polymerisation thermisch initiiert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 6 und 7,

20 dadurch gekennzeichnet,

daß die Menge  $m$  an eingesetztem Monomer zwischen  $3 \text{ Gew.-%} \leq m \leq 20 \text{ Gew.-%}$  bezogen auf die Menge an eingesetztem dielektrischen, keramischen Material liegt.

10. Dielektrische, keramische Zusammensetzung,

25 dadurch gekennzeichnet,

daß sie einen Verbundwerkstoff aus einem dielektrischen, keramischen Material und einem organischen Polymer enthält.

11. Filteranordnung mit einem passiven Bauelement, welches ein Dielektrikum und mindestens zwei Elektroden aufweist,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Dielektrikum einen Verbundwerkstoff aus einem dielektrischen, keramischen

5 Material und einem organischen Polymer enthält.